

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004 年 4 月 15 日 (15.04.2004)

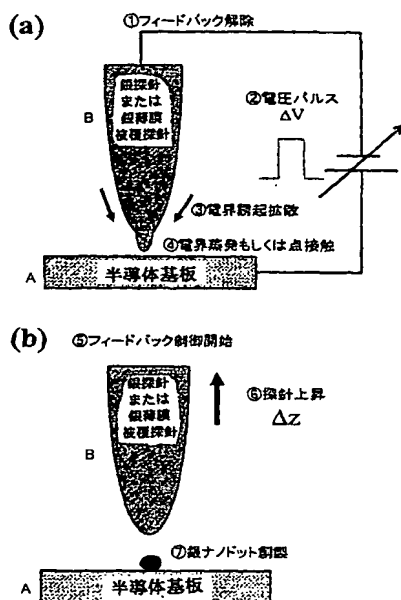
PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/031071 A1

- (51) 国際特許分類: B82B 3/00, H01L 21/285 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤田 大介 (FUJITA, Daisuke) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011914
- (22) 国際出願日: 2003 年 9 月 18 日 (18.09.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 西澤 利夫 (NISHIZAWA, Toshio); 〒150-0042 東京都渋谷区宇田川町 37-10 麻仁ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CA, US.
- (30) 優先権データ:
特願2002-284620 2002 年 9 月 30 日 (30.09.2002) JP 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒305-0047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2 番 1 号 Ibaraki (JP). 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: METHOD FOR PREPARING SILVER NANO-STRUCTURE BY MEANS OF SCANNING TUNNELING MICROSCOPY

(54) 発明の名称: 走査トンネル顕微鏡による銀ナノ構造の作製方法



A...SEMICONDUCTOR SUBSTRATE
B...SILVER PROBE OR PROBE COATED WITH THIN SILVER FILM
①...RELEASE OF FEEDBACK
②...VOLTAGE PULSE
③...ELECTRIC FIELD INDUCED DIFFUSION
④...ELECTRIC FIELD VAPORIZATION OR POINT CONTACT
⑤...START OF FEEDBACK CONTROL
⑥...RISE OF PROBE
⑦...PREPARATION OF SILVER NANO-DOT

(57) Abstract: A method for preparing a silver nano-structure by means of a scanning tunneling microscopy, which comprises using a probe being made of silver or having a surface coated with a thin silver film, and applying a voltage pulse to the probe, to thereby transfer a silver material from the probe onto the surface of a semiconductor substrate on a nano scale. The method allows the preparation with ease of a silver nano-structure exhibiting high electroconductivity and being optimal as a material for an electrode on an arbitrary place of a semiconductor substrate.

(57) 要約: 走査トンネル顕微鏡の探針に銀から形成されたもの若しくは銀薄膜が表面に被覆されたものを使用し、この探針に電圧パルスを加えて探針から半導体基板表面上に銀をナノメートルスケールで移送し、電気伝導度が高く、電極材料として最適な銀のナノ構造を半導体基板上の任意の位置に簡便に作製するものとする。

BEST AVAILABLE COPY

明 細 書

走査トンネル顕微鏡による銀ナノ構造の作製方法

技術分野

この出願の発明は、走査トンネル顕微鏡による銀ナノ構造の作製方法に関するものである。さらに詳しくは、この出願の発明は、電気伝導度が高く、電極材料として最適な銀のナノ構造を半導体基板上の任意の位置に簡便に作製することのできる走査トンネル顕微鏡による銀ナノ構造の作製方法に関するものである。

背景技術

基板上にナノスケールで電極やドットを作製する方法として電子ビームリソグラフィ法が一般に知られているが、この電子ビームリソグラフィ法によっては20ナノメートル以下のワイヤやギャップ構造は作製されていない（たとえば、非特許文献1参照）。また、電子ビームリソグラフィ法による作製方法は手順が複雑であり、50ナノメートル以下の電極構造を精度よく作製するには、高度な技巧が必要とされている。

この出願の発明は、このような事情に鑑みてなされたものであり、電気伝導度が高く、電極材料として最適な銀のナノ構造を半導体基板上の任意の位置に簡便に作製することのできる走査トンネル顕微鏡による銀ナノ構造の作製方法を提供することを解決すべき課題としている。

非特許文献1： パーク (Y. D. Park)、外5名、「電子ビームリソグラフィ法によりパターン付けしたNiナノワイヤと、リフトオフ及びドライ・エッチング技術により作製したNiナノワイヤの比較研究 (Comparative study of Ni nanowires patterned by electron-beam lithography and fabricated by lift-off and dry etching techniques)」,

真空科学技術ジャーナル (J. Vac. Sci. Technol.), 第 B 18 (1) 巻,
2000 年 1 - 2 月号 (Jan/Feb 2000), p. 16 - 20

発明の開示

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、走査トンネル顕微鏡の探針に銀から形成されたもの若しくは銀薄膜が表面に被覆されたものを使用し、この探針に電圧パルスを印加して探針から半導体基板表面上に銀をナノメートルスケールで移送することを特徴とする走査トンネル顕微鏡による銀ナノ構造の作製方法(請求項1)を提供する。

この出願の発明は、探針に印加する電圧パルスの条件を、電圧 $\pm 3\text{ V}$ $\sim \pm 10\text{ V}$ 、パルス幅 $10\text{ }\mu\text{s} \sim 1\text{ s}$ とすること(請求項2)を一態様として提供する。

以下、実施例を示しつつ、この出願の発明の走査トンネル顕微鏡による銀ナノ構造の作製方法についてさらに詳しく説明する。

発明を実施するための最良の形態

この出願の発明の走査トンネル顕微鏡による銀ナノ構造の作製方法では、図1(a)(b)の概念図に示したように、走査トンネル顕微鏡の探針に銀から形成されたもの(銀探針)若しくは銀薄膜が表面に被覆されたもの(銀薄膜被覆探針)を使用する。そして、この探針に電圧パルス进行印加し、探針から半導体基板表面上に銀をナノメートルスケールで移送する。銀の移送は次のようにして行われる。すなわち、図1(a)に示したように、電圧パルスの印加により探針表面に電界誘起拡散が起こり、銀が探針先端に移動する。すると、半導体基板との間のギャップ距離が減少し、電界強度が増大して探針先端の銀が、電界蒸発して半導体基板表面に向かう若しくは半導体基板上に点接触する。いずれの場合も銀は半導体基板上に移送される。この後、図1(b)に示したように、探針が上昇すると、半導体基板表面上に銀のナノドットが定着する。

したがって、この出願の発明の走査トンネル顕微鏡による銀ナノ構造の作製方法により、半導体基板上の任意の位置を探索し、任意の位置に銀ナノ構造の作製が可能となる。作製される銀ナノ構造は、これまでの電子ビームリソグラフィ法では実現不可能なナノ構造である。また、そのような銀ナノ構造の作製は、たとえば、走査トンネル顕微鏡に一般的に付随する粗動位置制御装置及び走査イメージング機構を用いることにより実現される。

また、この出願の発明の走査トンネル顕微鏡による銀ナノ構造の作製方法では、上記銀ナノドットを半導体基板上に高い確率で作製することができる。探針に印加する電圧パルスの条件に最適な条件を選定することにより、たとえば、電圧 $\pm 3\text{ V} \sim \pm 10\text{ V}$ 、パルス幅 $10\text{ }\mu\text{s} \sim 1\text{ s}$ とすることにより、ほぼ100%の確率で探針から半導体基板表面上に銀原子を移送することが可能である。金探針を用いた金ナノドットの作製確率は最高でおよそ50%であり、銀ナノドットの作製確率の方が格段に高い。より高い作製効率、再現性、歩留まりで銀ナノ構造が作製される。

以上より、この出願の発明の走査トンネル顕微鏡による銀ナノ構造の作製方法により作製される銀ナノ構造は、ナノドット及びナノワイヤを可能にし、銀は電気伝導度が高く、電極材料として最適なもので物質であるため、ナノ電子回路の構築の容易化、ナノ電子回路の修復の実現が期待される。

なお、この出願の発明の走査トンネル顕微鏡による銀ナノ構造の作製方法では、探針の材料として98%以上の高純度の銀ワイヤ若しくは銀薄膜を選択することができる。この内、銀ワイヤを探針に採用する場合、探針先端を先鋭化する必要があるが、これには電解研磨、ニッパ等による直接切断、若しくはガリウムイオンなどの集束イオンビームを照射して加工する集束イオンビーム加工などを採用することができる。一方、銀薄膜を表面被覆した探針とする場合には、たとえば、電解研磨により

作製したタングステン探針の表面に銀薄膜をスパッタ蒸着させることが例示される。

実 施 例

走査トンネル望遠鏡の探針として銀探針、銀薄膜被覆探針をそれぞれ作製した。銀探針は、純銀の探針とし、純度 99.99% の銀ワイヤからニッパーを用いてひねり、引っ張って切断し、作製した。また、銀薄膜被覆探針は、電解研磨により作製した先鋭なタングステン探針上に直流マグネトロンスパッタ法により純度 99.99% の銀薄膜を厚み 200nm で成膜して作製した。作製した銀探針若しくは銀薄膜被覆探針に電圧パルスを印加し、銀を半導体基板上に移送した。なお、半導体基板は N 型シリコン (111) とし、その表面構造は、超高真空中清浄化処理により再構成 (7×7) 構造とした。

銀の移送は、図 1 (a) に示したように、トンネル電流によるフィードバックを解除し、電圧パルスを上記探針に印加して電界誘起拡散により探針先端へ銀の移動を促進させた。その結果、ギャップ距離が減少し、電界強度が増大することにより、電界蒸発若しくは点接触が生ずる。いずれの場合も、銀は半導体基板上に移送される。この後、図 1 (b) に示したように、トンネル電流によるフィードバック制御を再開することにより、減少していたギャップ距離を修正するように探針位置が上昇し、半導体基板表面上に付着した銀ナノドットが定着する。

図 2 は、銀薄膜被覆探針を用いて Si (111)-(7×7) 基板表面上に作製した銀ドットを示した STM (走査トンネル顕微鏡) 像 (500nm×500nm) である。電圧パルス条件は、パルス電圧 = -3.5 V、パルス幅 = 1 ms とした。直径及び高さが数ナノメートル以下の銀ナノドットが ~92% という高い確率で作製された。パルス電圧を ±4 V 以上にすると、ほぼ 100% の確率で銀ナノドットが得られる。

図 3 は、銀薄膜被覆探針を用いて Si (111)-(7×7) 基板表面上に作製

した銀ナノワイヤを示したSTM像(1000nm×1000nm)である。電圧パルス条件は、パルス電圧=-4.5V、パルス幅=1msとした。安定して作製される銀ドットによりこれが連続したワイヤを任意の位置に形成可能であることが確認される。

図4は、銀薄膜被覆探針を用いてSi(111)-(7×7)基板表面上に作製した銀ナノ文字を作製したSTM像(1000nm×1000nm)である。電圧パルス条件は、パルス電圧=-4.5V、パルス幅=1msとした。図3に示したように、任意の位置にドットの連続体が作製可能であり、したがって、図4に示したナノ文字が作製された。このことから、文字以外の複雑な図形であってもナノスケール配線への応用が有望視される。

もちろん、この出願の発明は、以上の実施形態及び実施例によって限定されるものではない。走査トンネル顕微鏡の探針の作製方法、電圧パルス条件などの細部については様々な態様が可能であることはいうまでもない。

図面の簡単な説明

図1の(a)(b)は、それぞれ、この出願の発明の走査トンネル顕微鏡による銀ナノ構造の作製方法の工程を示した概念図である。

図2は、銀薄膜被覆探針を用いてSi(111)-(7×7)基板表面上に作製した銀ドットを示したSTM像(500nm×500nm)である。

図3は、銀薄膜被覆探針を用いてSi(111)-(7×7)基板表面上に作製した銀ナノワイヤを示したSTM像(1000nm×1000nm)である。

図4は、銀薄膜被覆探針を用いてSi(111)-(7×7)基板表面上に作製した銀ナノ文字を作製したSTM像(1000nm×1000nm)である。

産業上の利用可能性

以上詳しく説明した通り、この出願の発明によって、電気伝導度が高

く、電極材料として最適な銀のナノ構造を半導体基板上の任意の位置に簡便に作製することができる。

請求の範囲

1. 走査トンネル顕微鏡の探針に銀から形成されたもの若しくは銀薄膜が表面に被覆されたものを使用し、この探針に電圧パルスを印加して探針から半導体基板表面上に銀をナノメートルスケールで移送することを特徴とする走査トンネル顕微鏡による銀ナノ構造の作製方法。
2. 探針に印加する電圧パルスの条件を、電圧 $\pm 3\text{ V}$ ～ $\pm 10\text{ V}$ 、パルス幅 $10\text{ }\mu\text{ s}$ ～ 1 s とする請求項1記載の走査トンネル顕微鏡による銀ナノ構造の作製方法。

図 1

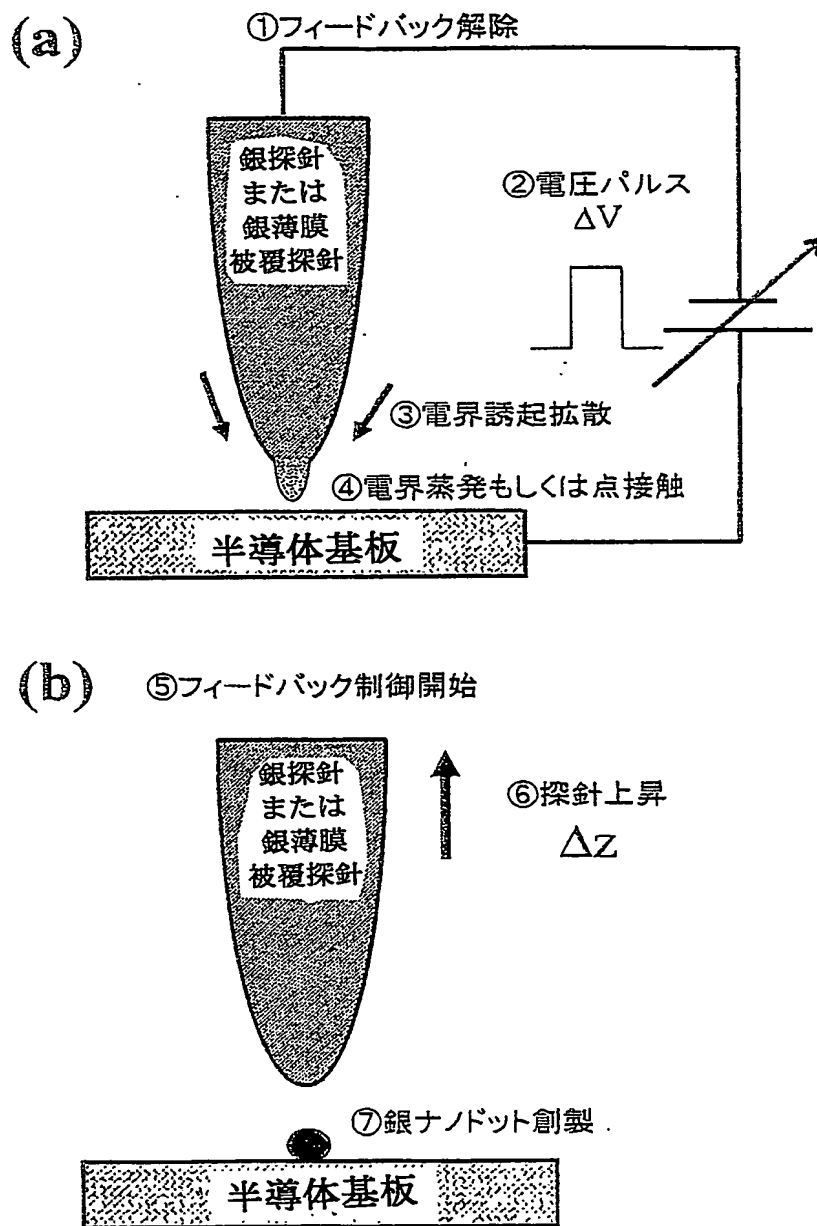


図 2

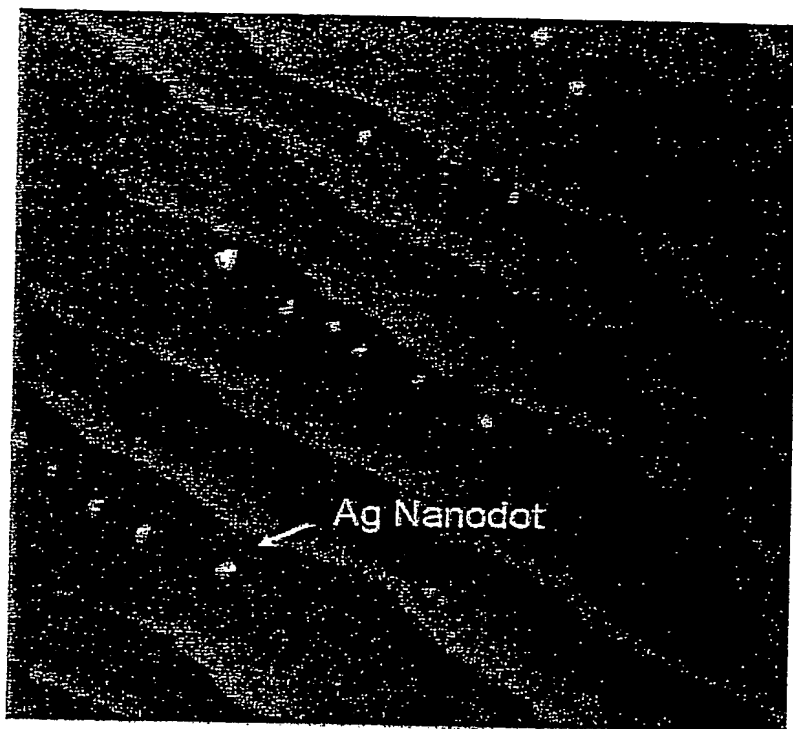


図 3

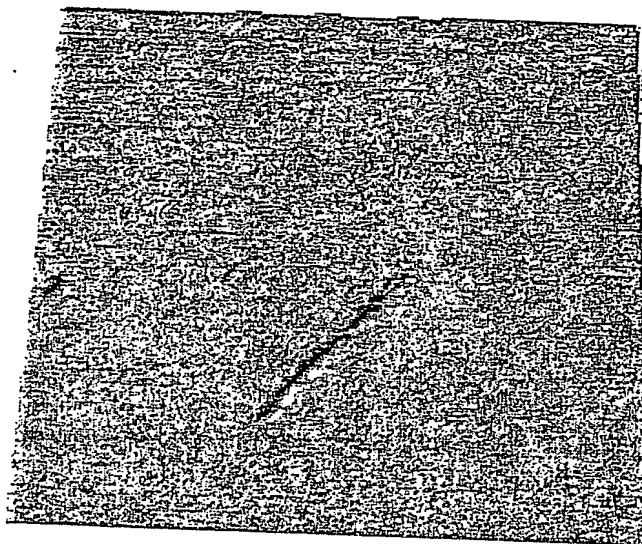
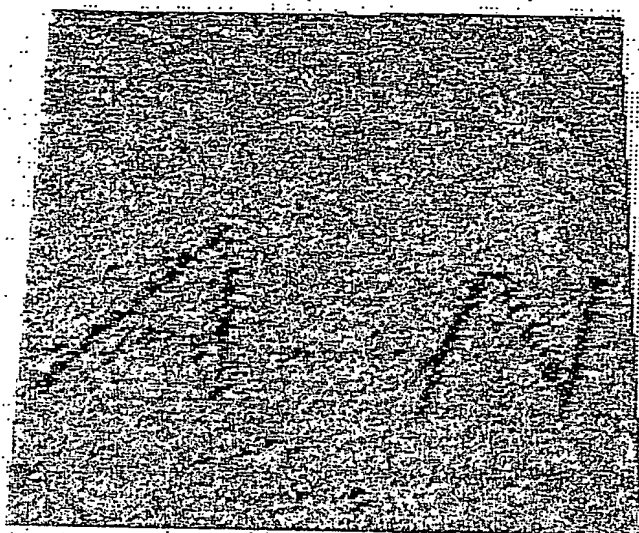


図 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11914

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ B82B3/00, H01L21/285

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B82B1/00, 3/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
Web of Science: ((STM OR scanning tunneling microscopy) AND (Ag SAME probe*) OR (silver SAME prove*) OR (Ag SAME tip*) OR (silver SAME tip*))

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 07-065705 A (Canon Inc.), 10 March, 1995 (10.03.95), Par. Nos. [0011], [0012], [0044] to [0050], [0059] (Family: none)	1, 2
X	WO 00/70325 A1 (Japan Science and Technology Corp.), 23 November, 2000 (23.11.00), Full text (particularly, page 4, line 25 to page 5, line 11; page 9, lines 12 to 22) & US 6608306 B1	1, 2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
14 January, 2004 (14.01.04)

Date of mailing of the international search report
27 January, 2004 (27.01.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/11914

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	Physical Review Letters, Vol.72, No.4, pages 574 to 577, C.S. Chang et al., "Field Evaporation between a Gold Tip and a Gold Surface in the Scanning Tunneling Microscope Configuration", 24 January, 1994 (24.01.94), the whole document	1,2
A	Solid State Ionics, Vol.131, pages 69 to 78, D.M. Kolb, "Nanoscale decoration of electrode surface with an STM", 01 June, 2000 (01.06.00), the whole document (especially, page 74,"3.3. Ag clusters on Au(111))	1,2
P,X	Applied Physics Letters, Vol.82, No.14, pages 2329 to 2331, D.Fujita and T. Kumakura, "Reproducible fabrication of metallic silver nanostructures on a Si(111)-(7x7) surface by tip-material transfer of a scanning tunneling microscope", 07 April, 2003 (07.04.03), the whole document	1,2

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP03/11914

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ B82B3/00, H01L21/285

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ B82B1/00; 3/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

Web of Science:

((STM OR scanning tunneling microscopy) AND ((Ag SAME probe*) OR (silver SAME prove*) OR (Ag SAME tip*) OR (silver SAME tip*))

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 07-065705 A(キャノン株式会社), 1995.03.10, [0011], [0012], [0044]-[0050], [0059], (ファミリーなし)	1, 2
X	WO 00/70325 A1(科学技術振興事業団), 2000.11.23, 全文 (特に第4頁第25行から第5頁第11行、第9頁第12から22行を参照), & US 6608306 B1	1, 2

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.01.04

国際調査報告の発送日

27.1.2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 秀樹



2M

3154

電話番号 03-3581-1101 内線 6480

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	Physical Review Letters, Vol. 72, No. 4, p. 574-577, C.S.Chang et.al., "Field Evaporation between a Gold Tip and a Gold Surface in the Scanning Tunneling Microscope Configur- ation", 1994.01.24, the whole document	1, 2
A	Solid State Ionics, Vol. 131, p. 69-78, D.M.Kolb, "Nanoscale decoration of electrode surface with an STM", 2000.06.01, the whole document (especially p.74 "3.3. Ag clusters on Au(111))	1, 2
P X	Applied Physics Letters, Vol. 82, No. 14, p. 2329-2331, D.Fujita and T.Kumakura, "Reproducible fabrication of metall- ic silver nanostructures on a Si(111)-(7×7) surface by tip- material transfer of a scanning tunneling microscope", 2003.04.07, the whole document	1, 2

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☒ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☒ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox